

51

Int. Cl.:

g, 9/32

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b5, 9/32

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2159 737

Aktenzeichen: P 21 59 737.5

Anmeldetag: 2. Dezember 1971

Offenlegungstag: 7. Juni 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Modifizierte Melamin/Formaldehyd-Harze

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Kempter, Fritz-Erdmann, Dr., 7000 Stuttgart;
Spoor, Herbert, Dr., 6703 Limburgerhof

DT 2159737

Unser Zeichen: O.Z. 27 832 Ls/Wil

6700 Ludwigshafen, 30.11.1971

Modifizierte Melamin/Formaldehyd-Harze

Die vorliegende Erfindung betrifft modifizierte Melamin/Formaldehyd-Harze.

Kondensationsprodukte aus Melamin und Formaldehyd sind schon seit langem bekannt und werden als Bindemittel für Preßmassen und Holzwerkstoffe oder auf dem Lacksektor eingesetzt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Versprödungsneigung von Melaminharzen, wie sie insbesondere beim Überbrennen von Einbrennlacken zu beobachten ist, zu beheben und bei Kombination mit anderen üblichen Lackharzen die Herstellung stabiler wässriger Dispersionen zu ermöglichen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Melamin/Formaldehyd-Harze, die gegebenenfalls zumindest teilweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoholen veräthert sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie, gegebenenfalls alkyl- oder halogensubstituiertes, o-Aminobenzoessäureamid einkondensiert enthalten.

Ferner sind Gemische dieser modifizierten Melaminharze mit üblichen Lackbindemitteln Gegenstand der Erfindung.

Durch die Modifizierung der Melaminharze mit o-Aminobenzoessäureamid (= Anthranilsäureamid) wird eine wesentliche Elastifizierung erreicht. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß modifizierten Melaminharze ist, daß sie bei Kombination mit anderen üblichen Lackharzen die Herstellung stabiler wässriger Dispersionen ermöglichen und gute Verträglichkeit mit basischen Bindemitteln gewährleisten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen, modifizierten Melaminharze erfolgt nach den üblichen Methoden zur Herstellung von Melaminharzen, wie sie z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Thieme-Verlag, Stuttgart, 1963), Band 14/2, Seite 358

bis 363 und 365 bis 369, zu entnehmen sind.

Die erfindungsgemäßen modifizierten Melaminharze enthalten im allgemeinen 30 bis 50 Gew.% Melamin, 40 bis 70 Gew.% Formaldehyd und 0,5 bis 20, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.% o-Aminobenzoesäureamid oder dessen kernsubstituierte Mono- oder Dialkyl- bzw. Mono- oder Dihalogenderivate einkondensiert, wobei die am Phenylrest gebundenen Alkylreste 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten und Halogen Chlor oder Brom sein kann.

Die erfindungsgemäßen modifizierten Melaminharze können sowohl nur unverätherte Methyloolgruppen enthalten als auch teilweise oder vollständig mit 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoholen veräthert sein. Als Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen kommen insbesondere geradkettige und verzweigte Alkohole, wie z. B. Methanol, Äthanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Hexanol, Oktanol und 2-Äthylhexanol, in Betracht. Als Verätherungskomponenten können jedoch auch Oxaalkanole und/oder ungesättigte Alkohole, wie z. B. Allylalkohol oder Methallylalkohol, verwendet werden.

Der Grad der Verätherung und die Verwendung bestimmter Alkohole richtet sich nach der beabsichtigten Verwendung (Reaktivität usw.).

Meistens werden n-Butanol oder Isobutanol zur Verätherung der Harze verwendet.

Auch die Härtung der erfindungsgemäßen Melaminharze erfolgt nach bekannten Methoden (siehe die oben angeführte Literaturstelle aus Houben-Weyl).

Die erfindungsgemäßen Harze finden als Bindemittel für Preßmassen und Holzwerkstoffe und zur Herstellung von Überzügen, Verklebungen und Imprägnierungen z. B. für gewebte und nichtgewebte Fasermaterialien Verwendung. Für die Anwendung auf dem Lacksektor werden insbesondere die teilweise oder vollständig mit Alkoholen verätherten erfindungsgemäß modifizierten Melaminharze eingesetzt.

Als übliche Lackbindemittel, die im Gemisch mit den erfindungsgemäß modifizierten Melaminharzen vorteilhaft zu verwenden sind, kommen in Frage: ölhaltige oder ölfreie Alkydharze, hitzehärtbare Acrylatharze oder Epoxidharze. Diese werden im allgemeinen in Mengen von 60 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 70 bis 85 Gew.%, bezogen auf das Gesamtbindemittel, mit dem modifizierten Melaminharz kombiniert. Besonders vorteilhaft sind Kombinationen mit Alkydharzen, Acrylatharzen und Epoxidestern.

Je nach der mitverwendeten Bindemittelkomponente sind die Lacke als Einbrennlacke auf allen möglichen Substraten, wie z. B. Holz, Glas, Keramik und Metall, geeignet und werden gegebenenfalls zusammen mit üblichen Pigmenten, wie z. B. Titandioxid, Lithopone, Füllstoffen und üblichen Lackhilfsmitteln, wie z. B. BaSO_4 und Silikaten, angewandt.

Zur Aushärtung werden die erfindungsgemäßen Harze oder Harzgemische zweckmäßigerweise auf Temperaturen von 120 bis 200°C 3 bis 30 Minuten, vorzugsweise 130 bis 160°C etwa 9 bis 20 Minuten, erhitzt. Bei Zusatz geeigneter Katalysatoren, wie z. B. p-Toluolsulfosäure, findet die Härtung auch bei niedrigeren Temperaturen statt.

Als Applikationsverfahren zur Herstellung von Überzügen mit den erfindungsgemäßen Harzen bzw. Harzgemischen, die mit in der Lackindustrie üblichen Verdünnungsmitteln, wie z. B. Alkoholen, Estern und Cycloaliphaten sowie Aromaten, zur Erzielung der gewünschten Viskosität vermischt werden, eignen sich die in der Lackindustrie üblichen, wie Spritzen, Tauchen, Fluten. Desgleichen eignen sie sich für die Elektrotauchlackierung und für Coil-Coat-Lacke.

Die erfindungsgemäßen mit Anthranilsäureamid modifizierten Melaminharze ergeben im Vergleich zu den bekannten Melaminharzen eine Elastifizierung, ohne daß dabei die anderen Eigenschaften der Überzüge negativ beeinflusst werden.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente sind Gewichtsteile und Gewichtsprozente.

Beispiel 1

151,2 Teile Melamin, 20 Teile Anthranilsäureamid, 600 Teile wässriger Formaldehyd (40%ig) werden zusammen mit 1 Teil Magnesiumkarbonat unter Rühren auf 70°C erhitzt und 10 Minuten bei 75 bis 80°C gehalten. Dann werden 600 Teile Isobutanol und 70 Teile Benzol ^{zugegeben} und unter Zusatz von 1 Teil Phthalsäureanhydrid über eine Zeit von 6,5 Stunden bei Temperaturen von 82 bis 99°C insgesamt 480 ml Wasser ausgekreist. Die Harzlösung wird bei 90°C unter Druck filtriert. Man erhält 886 g der modifizierten Melaminharzlösung mit einem Feststoffgehalt von 51 %.

Prüfung im Vergleich mit einem handelsüblichen, mit Isobutanol verätherten Melamin/Formaldehydharz:

Als handelsübliches Alkydharz wurde ein mit Kokosfettsäuren modifiziertes Phthalatharz (z. B. Alkydal C 40) in Xylol, Feststoffgehalt: 60 %, verwendet. Die Pigmentierung erfolgt in üblicher Weise mit 30 % Titandioxid Kronos RN 59.

- a) 75 Teile des oben angeführten Alkydlackharzes +
25 Teile handelsübliches Melaminharz (isobutanolveräthert)
- b) 75 Teile des oben angeführten Alkydlackharzes +
25 Teile erfindungsgemäßes Harz

Die pigmentierten Harzgemische wurden in einer Schichtdicke von 40 bis 45 µ auf Tiefziehblech aufgetragen.

	Ein- und Überbrenn- bedingungen	Pendelhärte ⁺ nach König (sec.)	Erichsen- ⁺ tiefung (mm)
a)	20 Minuten/160°C	104	4,5
	40 Minuten/160°C	108	3,6
	24 Stunden/150°C	119	3,5
b)	20 Minuten/160°C	98	5,9
	40 Minuten/160°C	104	5,6
	24 Stunden/150°C	109	5,6

⁺) Mittelwert aus jeweils drei Messungen.

Die Kurzbewetterung der Lackproben a) und b) im Weatherometer (1000 Stunden) nach dem unten angegebenen 24-Stunden-Zyklus ergab keine Einbußen des erfindungsgemäßen Melaminharzes im Bezug auf Glanzhaltung und Vergelbungsneigung.

24-Stunden-Zyklus (Lampenstärke ~ 100 000 Lux).

6 Stunden	45°C	100 % relative Luftfeuchtigkeit
2 "	8°C	naß, dunkel
3 "	20°C	sprühen, hell, 100 % Luftfeuchtigkeit
3 "	25°C	trocken, hell, 65 % Luftfeuchtigkeit
2 "	8°C	naß, dunkel
3 "	25°C	trocken, hell, 65 % Luftfeuchtigkeit
3 "	20°C	sprühen, hell, 100 % Luftfeuchtigkeit
2 "	8°C	naß, dunkel.

Patentansprüche

1. Melamin/Formaldehyd-Harze, die gegebenenfalls zumindest teilweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoholen veräthert sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie, gegebenenfalls alkyl- oder halogensubstituiertes, Anthranilsäureamid einkondensiert enthalten.
2. Gemische von Melamin/Formaldehyd-Harzen gemäß Anspruch 1 mit üblichen Lackbindemitteln.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

